

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005816

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-102342
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

27.04.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 2 3 4 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

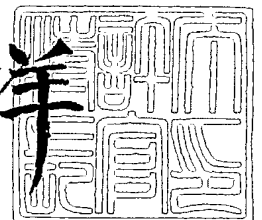
J P 2 0 0 4 - 1 0 2 3 4 2

出 願 人
Applicant(s): 淵 上 壽 雄
日 清 紡 績 株 式 会 社

2 0 0 5 年 4 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 16114
【提出日】 平成16年 3月31日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C02F 1/72101
C02F 1/32

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区新塚越 1 - 2 - 1 - 2 9 1 2
【氏名】 淵上 壽雄

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市宮前区東有馬 2 - 3 2 - 6
【氏名】 関口 慶

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社研究開発
センター内
【氏名】 増田 現

【特許出願人】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区新塚越 1 - 2 - 1 - 2 9 1 2
【氏名又は名称】 淵上 壽雄

【特許出願人】
【識別番号】 000004374
【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【代理人】
【識別番号】 100079304
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】
【識別番号】 100114513
【弁理士】
【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】
【識別番号】 100120721
【弁理士】
【氏名又は名称】 小林 克成

【選任した代理人】
【識別番号】 100124590
【弁理士】
【氏名又は名称】 石川 武史

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003207
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解することを特徴とする有機物の光分解方法。

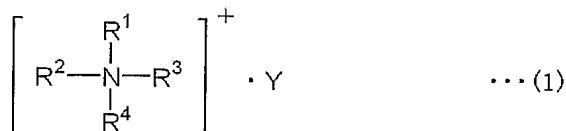
【請求項 2】

前記疎水性イオン性液体が、4級アンモニウム型イオン性液体であることを特徴とする請求項 1 記載の有機物の光分解方法。

【請求項 3】

前記 4 級アンモニウム型イオン性液体が、下記一般式 (1) で示されることを特徴とする請求項 2 記載の有機物の光分解方法。

【化 1】

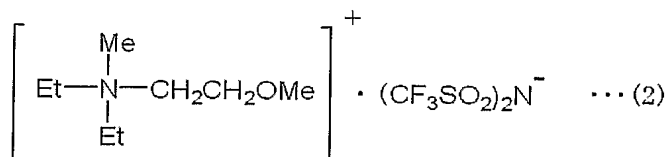


〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1～5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1～4 の整数である。) を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

【請求項 4】

前記 4 級アンモニウム型イオン性液体が、下記式 (2) で示されることを特徴とする請求項 3 記載の有機物の光分解方法。

【化 2】



〔式中、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を示す。〕

【請求項 5】

前記光触媒が、二酸化チタンであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の有機物の光分解方法。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の有機物の光分解方法を用いることを特徴する排水処理方法。

【請求項 7】

疎水性イオン性液体および有機物を含む排水を混合し、前記有機物を前記排水から前記疎水性イオン性液体中に移動させる有機物抽出工程と、

この有機物抽出工程後、前記有機物を含む疎水性イオン性液体と前記排水とを分離する分離工程と、

この分離工程後、前記有機物を含む疎水性イオン性液体中に光触媒を加え、光照射することで、前記有機物を光分解する光分解工程と、を備えることを特徴とする請求項 6 記載の排水処理方法。

【請求項 8】

疎水性イオン性液体、光触媒および有機物を含む排水を混合して得られた混合物を攪拌下で光照射して前記有機物を光分解する光分解工程と、

この光分解工程後、前記排水と前記疎水性イオン性液体とを分離する分離工程と、を備えることを特徴とする請求項 6 記載の排水処理方法。

【書類名】明細書**【発明の名称】有機物の光分解方法および排水処理方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機物の光分解方法およびこの光分解方法を用いた排水処理方法に関し、さらに詳述すると、疎水性イオン性液体を媒体に用いた光触媒による有機物の分解方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、光触媒による有機物の分解反応は広く知られており、産業上多くの分野で応用されている。

光触媒の中でも、特に二酸化チタンは、紫外線を照射することにより強力な酸化力を有する活性酸素を発生させ、触媒に付着した有機化合物を分解したり、殺菌能力を発揮したりすることが良く知られている。

この性質を用い、防汚、抗菌、脱臭、浄水または空気浄化等の目的で二酸化チタンを利用した様々な商品が既に開発されている。

【0003】

一方、有害物質分解の観点から、ダイオキシン等の含ハロゲン化合物、環境ホルモン、染料等の化学物質を、二酸化チタンを光触媒として用い、溶媒中で効率良く光分解する研究も盛んに行われてきており、この分解反応を用いた污水、排水処理装置等も開発されている（特許文献1：特開平10-337579号公報、特許文献2：特開平11-290840号公報、特許文献3：特開2000-93951号公報、特許文献4：特開2000-354863号公報、特許文献5：特開2000-202468号公報、特許文献6：特開2001-327961号公報参照）。

【0004】

一般的に、これらの排水処理の多くは水中で行われるものであるが、分解反応の進行速度が遅いという問題があった。しかも、これらの排水処理は、光触媒を水中に懸濁した状態で行われているため、触媒の除去・回収が困難であり、触媒の除去率および回収率を向上させるには煩雑な操作が必要となるという問題があった。

【0005】

【特許文献1】特開平10-337579号公報

【特許文献2】特開平11-290840号公報

【特許文献3】特開2000-93951号公報

【特許文献4】特開2000-354863号公報

【特許文献5】特開2000-202468号公報

【特許文献6】特開2001-327961号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、有害有機物などの各種有機物を速やかに分解できる有機物の光分解方法およびこの光分解方法を用いた効率的な排水処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、光触媒と疎水性イオン性液体とを含む反応系内有機物を光分解した場合、従来の反応媒体である水または有機溶媒中に比べて分解反応が速やかに進行することを見出し、本発明を完成した。

また、この疎水性イオン性液体は、有機物の抽出能に優れ、かつ、通常水より比重が大きいいため、水と混ぜると分離して下層を形成する性質を有していることから、排水と疎水性イオン性液体とを混合した後に静置すれば、抽出された有機物を含むイオン性液体層が

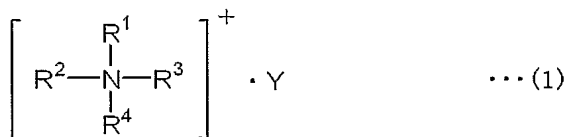
下層を形成し、容易に分液することができる。このため、排水と疎水性イオン性液体との混合および分離操作を光分解による排水処理法に取り入れることで、効率的な排水処理が可能となることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、

1. 光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解することを特徴とする有機物の光分解方法、
2. 前記疎水性イオン性液体が、4級アンモニウム型イオン性液体であることを特徴とする1の有機物の光分解方法、
3. 前記4級アンモニウム型イオン性液体が、下記一般式(1)で示されることを特徴とする2の有機物の光分解方法、

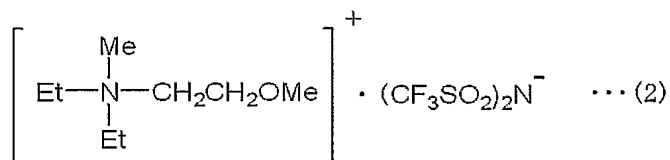
【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。))を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

4. 前記4級アンモニウム型イオン性液体が、下記式(2)で示されることを特徴とする3の有機物の光分解方法、

【化2】



〔式中、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を示す。〕

5. 前記光触媒が、二酸化チタンであることを特徴とする1～4のいずれかの有機物の光分解方法、

6. 1～5のいずれかに記載の有機物の光分解方法を用いることを特徴する排水処理方法、

7. 疎水性イオン性液体および有機物を含む排水を混合し、前記有機物を前記排水から前記疎水性イオン性液体中に移動させる有機物抽出工程と、この有機物抽出工程後、前記有機物を含む疎水性イオン性液体と前記排水とを分離する分離工程と、この分離工程後、前記有機物を含む疎水性イオン性液体中に光触媒を加え、光照射することで、前記有機物を光分解する光分解工程と、を備えることを特徴とする6の排水処理方法、

8. 疎水性イオン性液体、光触媒および有機物を含む排水を混合して得られた混合物を攪拌下で光照射して前記有機物を光分解する光分解工程と、この光分解工程後、前記排水と前記疎水性イオン性液体とを分離する分離工程と、を備えることを特徴とする6の排水処理方法

を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解する方法であるから、従来の媒体である水等の中で光分解する方法に比べ、格段に速い速度で有機物を分解することができる。

また、イオン性液体は、不揮発性および有機物抽出能を有しているため、上記有機物の

分解反応を利用することで、効率の良い排水処理が達成できる。

すなわち、疎水性イオン性液体は、疎水性および高有機物抽出能を有し、また一般的に水より大きな比重を有しているから、排水中の有機物を効率よく抽出することができる上、排水と混合した後に静置すれば下層が有機物を含むイオン性液体層となる。このため、排水および疎水性イオン性液体を混合した状態で光分解反応を行った後、疎水性イオン性液体を分離したり、排水中から有機物を抽出した後、有機物含有疎水性イオン性液体を取り出して光分解反応を行ったりすることで、効率の良い排水処理を行うことができる。

また、疎水性イオン性液体は、蒸発しないという特性をも有しているため、ロスなく回収でき、しかも再利用可能であることから、環境に優しいプロセスを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る有機物の光分解方法は、光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解することを特徴とする。

ここで、イオン性液体とは、液状の塩、特に、常温付近で液体となる塩の総称であり、イオンのみからなる溶媒である。このイオン性液体は、不揮発性であるため、不燃または難燃性であるという特徴を有するとともに、耐熱性が高い、液体温度範囲が広い、化学的に安定である等の特徴を有するものである。

【0011】

本発明において、疎水性イオン性液体としては、疎水性を示すものであれば、特に限定されるものではないが、イオン性液体を構成するカチオンが、アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、中でも、光分解反応の速度をより高めるということを考慮すると、アンモニウムカチオンであることがより好ましい。

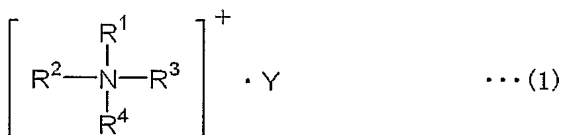
【0012】

アンモニウムカチオンとしては、特に限定されるものではないが、合成の簡便さ、入手し易さ、および光分解反応速度等を考慮すると、脂肪族または脂環式4級アンモニウムイオンをカチオン成分とするものであることが好ましい。

これらの脂肪族および脂環式4級アンモニウムイオンとしても、特に限定されるものではなく、トリメチルプロピルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン等の種々の4級アルキルアンモニウムイオン、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムイオンなどが挙げられるが、特に、下記一般式(1)で示されるものを好適に用いることができる。

【0013】

【化3】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。))を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

【0014】

式(1)において、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、分子量が大きいほどイオン性液体の粘性が増す傾向があり、粘度が高い程反応媒体として使用し難くなることから、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基

またはエチル基であることが好ましい。

また、 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基が挙げられる。上記 n は 1 ~ 2 の整数であるが、イオン性液体の化学的安定性を考慮すると $n = 2$ が好ましい。

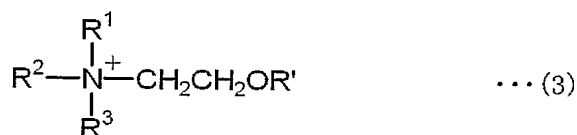
【0015】

$R^1 \sim R^4$ のいずれか 2 個の基が環を形成しているカチオンとしては、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する 4 級アンモニウムイオンが挙げられる。

上記式 (1) で示される 4 級アンモニウムイオンの中でも、イオン性液体形成能が高く、原料が安価で比較的簡便な方法で合成可能という点から、下記式 (3) で示されるアルコシエチル基を有する 4 級アンモニウムイオンが好ましく、特に、下記式 (4) で示される 4 級アンモニウムイオンがより一層好ましい。

【0016】

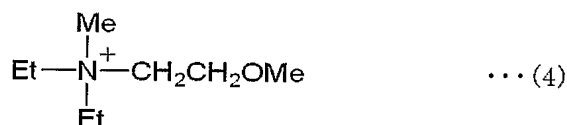
【化 4】



〔式中、 $R^1 \sim R^3$ および R' は、上記と同じ。〕

【0017】

【化 5】



〔式中、Me はメチル基を、Et はエチル基を示す。〕

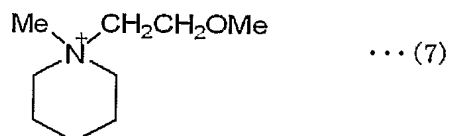
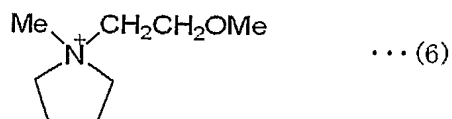
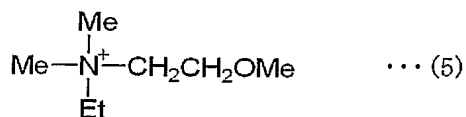
【0018】

上記式 (3), (4) で示される 4 級アンモニウムイオンのように、2-アルコシエチル基を含有するアンモニウムカチオンは、イオン性液体の性状を示し易く、例えば、下記式 (5) ~ (7) で示されるものもイオン性液体の性状を示し、これらも本発明の有機物の光分解反応媒体として好適に用いることができる。

これらの 4 級アンモニウム型イオン性液体は、4 級アンモニウムハライド塩を所望のアニオン主を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行う等の公知の種々の製法により得ることができる。

【0019】

【化 6】



【0020】

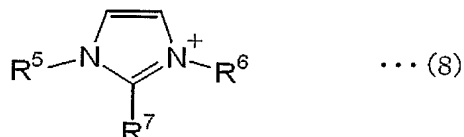
イミダゾリウムカチオンとしては、下記式(8)で示されるジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等が挙げられる。

下記式(8)において、炭素数1～6のアルキル基としては、上記式(1)で説明した炭素数1～5のアルキル基に加え、ヘキシル基等が挙げられる。

具体的なイミダゾリウムカチオンとしては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられる。

【0021】

【化7】



〔式中、 R^5 および R^6 は互いに同一もしくは異種の炭素数1～6のアルキル基、または $R'-O-(CH_2)_n-$ で表されるアルコシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～2の整数である。)]を示し、 R^7 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示す。〕

【0022】

ピリジニウムカチオンとしては、下記式(9)で示されるものが挙げられ、その具体例としては、N-プロピルピリジニウムイオン、N-ブチルピリジニウムイオン、1-ブチル-4-メチルピリジニウムイオン、1-ブチル-2, 4-ジメチルピリジニウムイオンなどが挙げられる。なお、式(9)における炭素数1～6のアルキル基としては、上記式(8)と同様のものが挙げられる。

【0023】

【化8】



〔式中、 R^8 は炭素数1～6のアルキル基、または $R'-O-(CH_2)_n-$ で表されるアルコシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～2の整数である。)]を示す。〕

【0024】

また、上記疎水性イオン性液体を構成する一価のアニオンYとしては、上記各カチオンと対になって疎水性のイオン性液体を形成し得るものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $AlCl_4^-$ 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3OSO_3^-$ 、 $CF_3SO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $C_2F_5OSO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_2^-$ 、 $C_2F_5CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $F \cdot 2 \cdot 3HF^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができる。

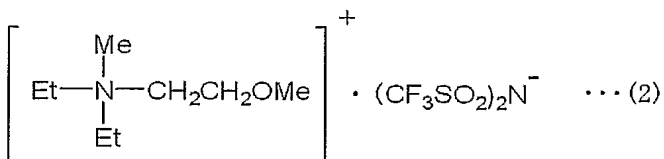
【0025】

これらのアニオンの中でも、イオン性液体形成能が高いこと、および生成したイオン性液体が疎水性を示し易いことから、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3OSO_3^-$ 、 $CF_3SO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $C_2F_5OSO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_2^-$ 、 $C_2F_5CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $F \cdot 2 \cdot 3HF^-$ 、 SbF_6^- 等のフッ素原子含有アニオンを用いることが好ましく、中でも、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)N^-$

-等が好ましい。特に、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ が疎水性イオン性液体を形成し易いことから好適に用いられ、このアニオンを有する下記式(2)で示される疎水性イオン性液体を光分解反応媒体として用いることが好ましい。

【0026】

【化9】



〔式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。〕

【0027】

本発明における「疎水性」とは、水と混合・攪拌等した後、静置することで再び二層に分離する特性を意味するものであり、上記疎水性イオン性液体も、このような性質を有しているものであればよいが、後に詳述する排水処理等に上記光分解方法を利用する場合、疎水性イオン性液体の水に対する溶解度が低ければ低いほど、排水処理時のイオン性液体のロスが少なくなるとともに、処理後の水をよりクリーンなものにできる。

したがって、この点を考慮すると、疎水性イオン性液体の純水(25℃)に対する溶解度は、5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

【0028】

本発明において、光分解の対象となる有機物としては、生活排水、工業排水、農業排水等の排水中に含まれる有機化合物で疎水性イオン性液体に抽出されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ダイオキシン等の含ハロゲン化合物、ビスフェノールA等の環境ホルモン(あるいは内分泌攪乱化学物質)、染料、樹脂、農薬等が挙げられる。

【0029】

光触媒としては、光を利用して疎水性イオン性液体中の有機物を分解し得るものであれば特に限定されるものではなく、例えば、二酸化チタン、五酸化バナジウム、ニオブ酸塩、タンタル酸塩等が挙げられる。中でも、入手し易さ、反応性の高さから、二酸化チタンが好適であり、その結晶形としても特に限定されないが、反応性に優れるという点から、アナターゼ型が主成分であることが好ましい。

また、光触媒の形状についても特に限定されるものではないが、反応効率を考慮すると、表面積が大きい微粒子状のものが好ましい。

【0030】

本発明における光分解方法は、二酸化チタン等の光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内に、分解対象となる有機物を溶解または分散等した状態で、光照射をすることにより行われる。

この場合、反応温度としては、特に限定されるものではなく、0~100℃を採用し得るが、通常は、室温(20~35℃程度)で分解反応が行われる。

【0031】

また、光触媒の使用量は、分解対象となる有機物や分解反応条件等に応じて適宜な量を設定すればよいが、通常、疎水性イオン性液体に対し、1質量%以下、好ましくは0.1質量%以下程度の量が用いられる。

反応系内における有機物の濃度としても、特に限定されるものではなく、疎水性イオン性液体に対して、10mmol/L以下程度とすることができ、排水処理における実用性、光の透過性等を勘案すると、特に0.1mmol/L以下とすることが好ましい。

【0032】

光分解方法に用いられる反応装置としては、反応容器および光源さえあればよく、その際、反応容器は内部の光触媒に光を照射できる構造であればどのような材質、形状のものでも構わない。

光照射は、反応系の液面に対して直接行ってもよく、光触媒の吸収波長の光を遮蔽しな

ければパイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、プラスチックフィルム等を介して行うこともできる。この際、光照射は間欠的に行ってもよいが、反応効率を考えると連続的に照射することが好ましい。また、反応効率を高めるために、攪拌羽根、攪拌子、ポンプによる液流等の適宜な手段により、反応系内を攪拌することが好ましい。

光源は、自然光でも人工光源でもよいが、光触媒の吸収波長に合わせて最適なものを選ぶことが好ましく、可視光領域の光源にはハロゲンランプを、紫外・可視領域の光源には水銀ランプ、キセノンランプ等を用いることができる。

【0033】

本発明に係る排水処理方法は、上述した有機物の光分解方法を用いるものである。

この場合、具体的な処理の手順としては、特に限定されるものではなく、例えば、下記（１）の処理方法を採用することができる。

（１）疎水性イオン性液体および有機物を含む排水を混合し、有機物を排水から疎水性イオン性液体中に移動させる有機物抽出工程と、この有機物抽出工程後、有機物を含む疎水性イオン性液体と排水とを分離する分離工程と、この分離工程後、有機物を含む疎水性イオン性液体中に光触媒を加え、光照射することで、有機物を光分解する光分解工程と、を備える排水処理方法

【0034】

この場合、有機物抽出工程において、疎水性イオン性液体と排水とを混合して排水中の有機物を抽出する方法としては特に限定はなく、振盪や攪拌等の任意の抽出手法を用いることができるが、効率良く抽出操作を行えるという点から、攪拌による抽出操作を用いることが好ましい。なお、攪拌手段は任意である。また、疎水性イオン性液体と排水との混合割合は、排水中における有機物の含量等によって変動するものであり、一概には規定できないが、通常、疎水性イオン性液体：排水＝１０：１～１：１０（体積比）程度である。

【0035】

分離工程は、有機物抽出工程後、攪拌を停止するなどにより、疎水性イオン性液体と排水とが二層に分離した後、各層を分液する工程である。この分離工程の具体的な操作も任意であり、公知の分液操作から適宜選択して用いることができる。

光分解工程は、上述した光触媒と疎水性イオン性液体とを含む反応系内で排水から抽出した有機物の光分解反応を行う工程であり、具体的な反応装置・条件等については上述のとおりである。

【0036】

また、排水処理方法として、下記（２）の処理方法を採用することもできる。

（２）疎水性イオン性液体、光触媒および有機物を含む排水を混合して得られた混合物を攪拌下で光照射して有機物を光分解する光分解工程と、この光分解工程後、排水と疎水性イオン性液体とを分離する分離工程と、を備える排水処理方法

【0037】

この排水処理方法（２）において、光分解工程は、疎水性イオン性液体および排水の共存下で行われることになるが、この場合も、反応装置・条件等については、排水の非存在下で光分解反応を行う場合と同様である。疎水性イオン性液体と排水との混合割合については、上記排水処理方法（１）の有機物抽出工程と同様とすればよいが、光分解反応効率を高めることを考慮すると、疎水性イオン性液体：排水＝５：１～１：２（体積比）程度とすることがより好ましい。

なお、分離工程については、排水処理方法（１）と同様である。

排水処理方法（１）および（２）は、バッチ式で行っても、連続式で行ってもよいが、処理効率という点から、連続式を用いることが好ましい。

【実施例】

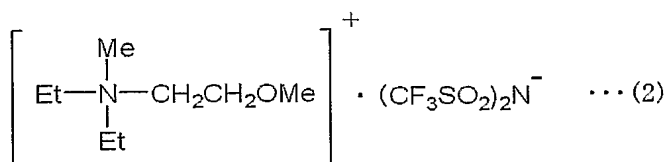
【0038】

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

【0039】

〔合成例1〕 N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル) アンモニウム
ビス(トリフルオロメタンスルホン) イミド塩 (2) の合成

【化10】



〔式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。〕

【0040】

ジエチルアミン(関東化学(株)製) 200mlと2-メトキシエチルクロライド(関東化学(株)製) 85mlとを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、120℃で50時間反応させた。この時、内圧は、353kPa(3.6kgf/cm²)であった。10時間後、析出した結晶をろ別し、濾液を常圧蒸留して2-メトキシエチルジエチルアミン66gを得た。

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン41.2gをテトラヒドロフラン(和光純薬工業(株)製) 300mlに溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル(和光純薬工業(株)製) 20.0mlを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール(和光純薬工業(株)製) ーテトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩80gを得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩80.0gをイオン交換水300mLに溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム(キシダ化学(株)製) 84.4gを加え、これが完全に溶解した後、さらに30分間攪拌した。反応後二層に分離した下層を分液し、水で3回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状のイオン性液体(2) 113gを得た。

このイオン性液体(2)は、単蒸留水と混合すると二層に分離するものであり、疎水性であることが確認された。なお、単蒸留水(25℃)に対する溶解度は、約1.5質量%であった。

【0041】

〔実施例1〕

図1に示したパイレックス(登録商標)ガラス製光透過窓付反応槽1に、上記合成例1で製造したイオン性液体(2) 30mL、有機物としてナフトールブルーブラック(アルドリッチ社製)を100μmol/Lとなるように加え、20分間アルゴンガスでバブリングした後、二酸化チタン(P25、日本アエロジル(株)製)(平均粒径:20~30nm) 30mgを添加し、透過窓2を介して光照射した(装置: SUPERCURE-205S、(株)三永電機製作所製、Hg-Xeランプ、500W/cm²、波長365nm)。なお、ナフトールブルーブラックは、市販品を再結晶(溶媒メタノール)して使用した。

この際、攪拌装置(MAGNETSTIR MGP-306、柴田科学機器工業(株)製)およびマグネチックスターラー3を用い、900RPMで機械的に攪拌することで、二酸化チタンを疎水性イオン性液体中に懸濁させた。また、反応中の反応槽内の温度は熱電対4を用いて測定して25℃に保った。なお、反応槽にO-リングを使用することによって気密性を保った。

反応中適時に、反応液を0.05mL抜き出し、アセトン0.20mLにて希釈した後、シリンジフィルターで二酸化チタン粒子を濾別し、紫外-可視スペクトル装置(UV-1600 UV-Visible spectrophotometer、(株)島津製作所製、波長618nm)にて残存基質濃度を同定した。測定結果を図2に示す。

【0042】

[比較例1]

疎水性イオン性液体(2)を1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネート(EMIMTfO)(東京化成工業(株)製)に代え、残存基質濃度の測定時に単蒸留水0.20mLで希釈して二酸化チタンを濾別した以外は、実施例1と同様の操作を行った。残存基質濃度の測定結果を図2に示す。

なお、EMIMTfOは、単蒸留水と混合すると二層に分離しないで均一層を形成する親水性のイオン性液体であった。

【0043】

[比較例2]

疎水性イオン性液体(2)を単蒸留水に代え、残存基質濃度の測定時に単蒸留水0.20mLで希釈して二酸化チタンを濾別した以外は、実施例1と同様の操作を行った。残存基質濃度の測定結果を図2に示す。

【0044】

図2に示されるように、疎水性イオン性液体(2)を反応媒体として使用している実施例1では、親水性イオン性液体を反応媒体とする比較例1や、単蒸留水を反応媒体とする比較例2に比べ、ナフトールブルーブラック(NBB)の分解速度が格段に速いことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】 反応槽を示す概略側面図である。

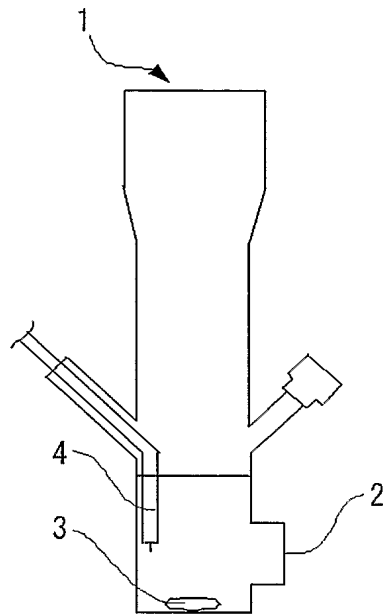
【図2】 実施例1および比較例1, 2のナフトールブルーブラック(NBB)の残存濃度を示すグラフである。

【符号の説明】

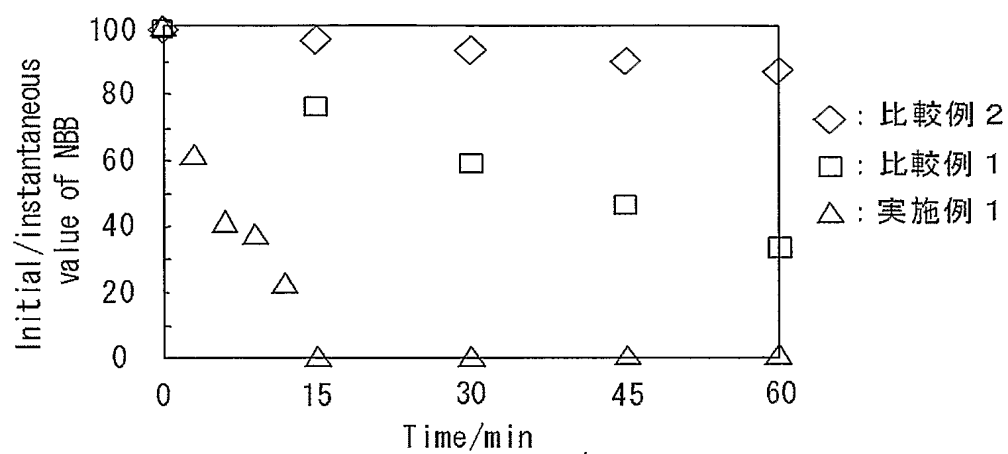
【0046】

- 1 反応槽
- 2 光透過窓
- 3 マグネチックスターラー
- 4 熱電対

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有害有機物などの各種有機物を速やかに分解できる有機物の光分解方法およびこの光分解方法を用いた効率的な排水処理方法を提供すること。

【解決手段】 光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解する有機物の光分解方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 0 2 3 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 3 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 3 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 3 1 番 1 1 号

氏 名

日清紡績株式会社

特願 2 0 0 4 - 1 0 2 3 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 4 1 3 1 2 7 5]

1. 変更年月日

2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市幸区新塚越 1 - 2 - 1 - 2 9 1 2

氏 名

淵上 壽雄